

УДК 66.095.92

DOI: 10.15372/KhUR2022417

EDN: PYQUXJ

Новый виток развития углехимии

М. В. КУЛИКОВА, А. Ю. КРЫЛОВА

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Москва (Россия)**E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru*

Аннотация

Описана история процессов получения синтетических топлив ожижением углей. Представлен анализ процессов переработки угля со времен Ф. Бергиуса до наших дней. Даны описания современных гидрогенизационных процессов. Рассмотрены основы одноступенчатых технологий ожижения углей: Kohleoel (Ruhrkohle, Германия), NEDOL (NEDO, Япония), H-Coal (HRI, США), Exxon Donor Solvent (ExxonMobil, США) и Solvent Refined Coal (SRC-I и SRC-II, Gulf Oil, США), а также двухступенчатые технологии получения синтетических жидких углеводородов из углей: Brown Coal Liquefaction (NEDO, Япония), Catalytic Two-stage Liquefaction (DOE, HTI, США), Integrated Two-stage Liquefaction (Lummus, США), Liquid Solvent Extraction (British Coal Corporation, Великобритания), Supercritical Gas Extraction (British Coal Corporation, Великобритания). Описаны научные основы процессов получения биоуглей из биомассы различной природы методом гидротермальной карбонизации, а также указаны действующие технологии на основе данного процесса. Показана возможность модернизации современной углехимии в русле “зеленой” химии с помощью интеграции в углехимические процессы биомассы и продуктов на ее основе.

Ключевые слова: синтетическое топливо, гидрогенизация, переработка биомассы, гидротермальная карбонизация

ВВЕДЕНИЕ

Запасы угля значительно превышают запасы нефти и газа. В своем развитии человечество циклично возвращается к необходимости вовлечения твердых горючих ископаемых в процессы нефтехимии и в энергетический баланс в целом.

В частности, до начала двадцатого века практически полное отсутствие нефтяных месторождений для Германии, обладающей обширными угольными запасами, не было серьезной проблемой. Уголь использовался для отопления домов, он отвечал потребностям промышленности и вооруженных сил. С появлением автомобилей, грузовиков, а затем и самолетов Германия стала ощущать все большую необходимость в жидких моторных топливах, поэтому были начаты работы по созданию альтернативного способа получения жидких моторных топлив.

Сырьем для получения синтетической нефти стал широко распространенный на территории страны бурый уголь. Этот период промышленности Германии связан с плеядой выдающихся химиков-практиков, возглавляет которую нобелевский лауреат Фридрих Бергиус, создатель основ “бергинизации” и технологии получения гидролизного спирта. В 1913 г. он разработал способ термической гидрогенизации угля и тяжелых масел при высоких давлениях (“бергинизация”), за который в 1931 г. вместе с К. Бошем был удостоен Нобелевской премии по химии [1].

ФРИДРИХ БЕРГИУС И УГЛЕПЕРЕРАБОТКА ГЕРМАНИИ

Изобретение способа гидрогенизации угля Фредериком Бергиусом непосредственно происходило из его ранних исследований [2]:

1. Большой опыт работы с аппаратами высокого давления, разработанными Габером и Ле Росиньолем для синтеза аммиака.

2. Исследования в области крекинга тяжелых нефтяных масел и нефтяных остатков, в процессе которых было установлено, что присутствие в системе сильно сжатого газообразного водорода существенно улучшает выход и качество бензина.

3. Разработка технологии конверсии угля в водород в присутствии жидкой воды при высоком давлении (около 200 атм) и низкой температуре (300–360 °С).

Таким образом, в ходе исследований Ф. Бергиус смог решить основные проблемы, с которыми сталкивались ученые того времени при попытках проведения гидрогенизации угля: как работать при высоком давлении, как получать бензин более высокого качества и откуда брать достаточное количество водорода, необходимое для ожижения. Бергиус установил, что добавление небольшого количества оксидов металлов, особенно оксида железа, катализирует гидрогенизацию угля [3]. Он объяснил этот эффект способностью оксидов предотвращать полимеризацию углеводородных фрагментов, образующихся при нагревании угля.

Начало Первой мировой войны 1 августа 1914 г. выявило острую потребность Германии в нефти, и интерес к получению синтетических топлив закономерно возрос. В 1915 г. Бергиус сконструировал опытно-промышленную установку гидрогенизации угля непрерывного действия для размещения в г. Райнау, недалеко от Мангейма. Однако война вызвала очередной мировой финансовый кризис, и строительство опытного завода было завершено лишь в 1922 г. (рис. 1).

Несмотря на успех масштабирования гидрогенизации угля, в 1921 г. Бергиус практически

завершил свои исследования в этой области, оставив нерешенными две проблемы: 1) оптимизацию состава катализатора; 2) окончательное оформление технологической схемы (осуществление в одну стадию процессов термического растворения угля и гидрокрекинга образующейся тяжелой нефти обуславливало низкое качество бензина, который без облагораживания не мог конкурировать с нефтяным аналогом).

В 1925 г. Ф. Бергиус продал все права на процесс компании BASF, которая в том же году объединилась с другими химическими компаниями (Bayer, Hoechst и др.) и образовала новую компанию I. G. Farben [4]. Карл Бош, ее директор, сделал коммерциализацию гидрогенизации угля приоритетным направлением развития компании. Благодаря его усилиям, в 1940-х годах процесс Ф. Бергиуса (“бергинизация”, или прямое ожижение угля под высоким давлением) получил более широкое распространение в Германии по сравнению с непрямым ожижением угля по Фишеру–Тропшу (газификация угля с последующим получением углеводородов из оксида углерода и водорода).

Сотрудники I. G. Farben смогли разделить одностадийный процесс Бергиуса на две стадии: термическое ожижение угля с получением тяжелой нефти и последующий гидрокрекинг тяжелой нефти до бензина, а также разработать катализаторы для обеих стадий процесса. Было установлено, что среди катализаторов жидкофазного гидрирования наиболее активны молибденовые, но их ограниченный запас вынудил использовать более доступные и дешевые железные аналоги.

В 1927 г. в г. Лойне (Германия) была введена в строй первая установка по гидрогенизации угля мощностью 2.5 млн баррель синтетической нефти в год [5]. В 1936 г. в рамках четырехлетнего плана экономического развития Германии компания I. G. Farben получила на создание промышленности синтетических топлив почти 73 % от общего финансирования программы. На пике своего развития 12 построенных на эти средства заводов производили более 25.5 млн баррель синтетической нефти, из которых 17 млн баррель после добавления соответствующих присадок представляли собой высококачественный авиационный и автомобильный бензин с октановым числом 100. Во время Второй мировой войны заводы I. G. Farben обеспечивали топливом большую часть немецкой армии.

Следует отметить, что себестоимость продуктов гидрогенизации угля была высока и

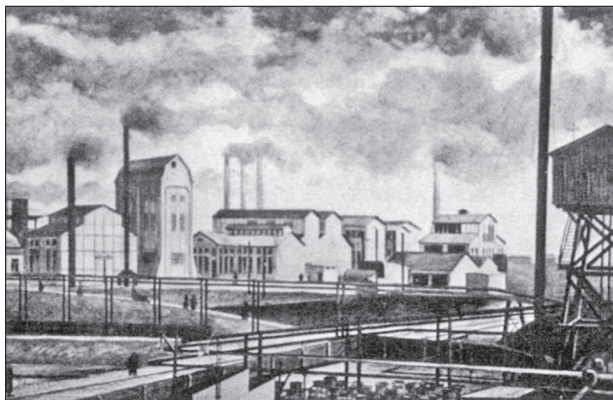


Рис. 1. Опытный завод по гидрогенизации угля в Рейнау.

вдвое превышала цену импортного бензина. Но во время войны для Германии не было другой альтернативы, кроме как использовать свои значительные запасы битуминозного и бурого угля. Утрата заводов по гидрогенизации угля в результате налетов авиации США в 1944 г. стала одним из многочисленных факторов, ускоривших победу над нацистской Германией.

Таким образом, в 1938–1945 гг. Германия создала первую в мире промышленность синтетических топлив, которая после Второй мировой войны фактически была разрушена победителями, наложившими запрет на производство синтетической нефти. Все находящиеся в Западной Германии заводы практически сразу были перепрофилированы на переработку природной нефти. Заводы в Восточной Германии (в городах Лойне, Болене, Цейце и Бруксе) продолжали работать до 1960-х гг., но затем также были перепрофилированы. Четыре гидрогенизационных завода по репарации были демонтированы и перевезены в США и Россию, причем в РФ их деятельность прекратилась во время перестройки.

Процессы прямого ожижения угля, созданные в Германии, были экономически неэффективными и требовали использования очень высокого давления и высоких температур, но представляли интерес для производства синтетической нефти из альтернативных сырьевых источников. Однако с открытием крупных месторождений дешевой природной нефти на Ближнем Востоке в 1950-е гг. разработки по прямому ожижению угля были приостановлены.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ

Нефтяные кризисы 1973 и 1978 гг. обусловили всплеск интереса к альтернативным методам производства жидких углеводородных топлив, в частности к процессам CTL (coal to liquid, или “уголь в жидкость”). С тех пор был разработан целый ряд технологий для прямого ожижения угля, включая одно- и двухстадийные процессы [6]. Одностадийные процессы позволяют получать дистилляты в одном реакторе или в каскаде последовательно расположенных реакторов, работающих в одинаковых условиях. К таким технологиям можно отнести процессы Kohleol (Ruhrkohle, Германия), NEDOL (NEDO, Япония), H-Coal (HRI, США), Exxon Donor Solvent (ExxonMobil, США) и Solvent Refined Coal (SRC-I и SRC-II, Gulf Oil, США).

Двухступенчатая технология прямого ожижения угля позволяет получать жидкие продукты, используя две ступени реакторов, которые работают в разных условиях. Первая ступень осуществляет термическое растворение угля в присутствии, чаще всего, одноразового железного катализатора с низкой активностью. Полученные тяжелые углеводородные жидкости на второй ступени подвергают гидрокрекингу и гидроочистке в присутствии более активного, хотя и более дорогого катализатора. К технологиям этого типа относятся процессы Brown Coal Liquefaction (NEDO, Япония), Catalytic Two-stage Liquefaction (DOE, HTI, США), Integrated Two-stage Liquefaction (Lummus, США), Liquid Solvent Extraction (British Coal Corporation, Великобритания), Supercritical Gas Extraction (British Coal Corporation, Великобритания).

В табл. 1 приведены данные [7, 8], позволяющие сравнить одно- и двухстадийные технологии прямого ожижения угля. Из рассмотренных одностадийных процессов наиболее перспективна технология H-Coal. И хотя ее экономику в настоящее время не назовешь привлекательной, все же некоторые разработки позволяют надеяться на снижение затрат. К ним можно отнести новый катализатор с бимодальным размером пор, который позволяет повысить выход дистиллятов, а также возможность снижения потребления водорода и использование реактора с кипящим слоем катализатора.

Интерес к двухстадийному ожижению угля обусловлен тем, что оптимальные условия растворения угля и облагораживания полученных жидких продуктов различаются. Маловероятно, что можно найти катализатор, который обеспечивает множество функций, необходимых для селективного превращения углей в дистилляты за одну стадию. По сравнению с одностадийным процессом H-Coal, использование двухступенчатой технологии ожижения (CTSL) повышает селективность в отношении образования дистиллятов с низким содержанием гетероатомов. Однако, несмотря на наличие очевидных перспектив, эти технологии (кроме технологии CTSL) не были коммерциализированы из-за низкой цены на нефть, установившейся с середины 1990-х гг.

Единственный коммерческий завод прямого ожижения угля после Второй мировой войны был построен группой Shenhua во Внутренней Монголии (Китай) [9]. Он начал работать в 2008 г. и производит в год 780 тыс. т жидкого топлива, 230 тыс. т нефти и около 100 тыс. т сжиженного газа.

ТАБЛИЦА 1

Сравнение одно- и двухстадийных технологий прямого ожижения угля

Показатель	Одностадийная технология				Двухстадийная технология		
	NEDOL	H-Coal	EDS	Kohleol	BCL	CTSL	LSE
Мощность, т/сут	150	200	250	200	50	1 млн т/год	2.5
Уровень разработки	Пилотный	Пилотный	Пилотный	Пилотный	Пилотный	Коммерческий	Пилотный
Реактор/катализатор	2–4 % Fe	Co–Mo/Al ₂ O ₃ , Ni–Mo/Al ₂ O ₃	Нет	Fe (красный шлам)	I стадия: Fe сларри, II стадия: Ca–Ni–Mo	I стадия: Fe Gelcat, II стадия: реактор с кипящим слоем, Ni–Mo/Al ₂ O ₃	I стадия: нет, II стадия: реактор с кипящим слоем
Температура, °C	435–465	435–465	425–450	470	427–448, 360–400	430, 435–440	410–440, 400–440
Давление, атм	150–200	200	175	300	150–200	170	10–20 200
Выход, %							
Углеводородные газы	16.9	10.5	5	19	13.6	--	15.4
Легкие дистилляты (фракция C ₅ –200 °C)	28.8	13.3	14	25.3	36.7	60–65	49.9
Средние дистилляты (фракция 200– 325 °C)	19.3	19.7	10	32.6	15.1	--	12.4
Непрореагировавший уголь и кокс	18.8	37.1	48	22.1	8.1	7–22	24.7

ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В СОВРЕМЕННУЮ УГЛЕХИМИЮ

В настоящее время энергетика активно рассматривается с точки зрения экологии. В России ведется энергичная работа по формированию современного законодательства, обеспечивающего контроль за эмиссией углерода и стимулирующего ее сокращение. Такая стратегия предусматривает однозначную трансформацию современной углехимии, с точки зрения как повышения эффективности технологий, так и принципов “зеленой” химии и сохранения окружающей среды.

Биомасса в настоящее время рассматривается в основном как воспроизводимое сырье для производства тепловой и электрической энергии. Этот тезис особенно актуален, когда речь идет о так называемой распределенной энергетике. Данная концепция подразумевает строительство дополнительных источников электроэнергии в непосредственной близости от потребителей. Мощность таких источников выбирается исходя из ожидаемой мощности потребителя с учетом имеющихся ограничений (технологических, экологических и пр.) и может варьироваться в широких пределах. Опыт западных стран показывает, что распределенная энергетика – это новый мейнстрим. За последние один-два года

малая распределенная энергетика стала одним из центров дискуссий по энергетической политике [10]. Известно, что биомасса, как и ископаемый уголь, представляет собой твердое энергетическое топливо. Биомасса – доступный, CO₂ нейтральный энергетический ресурс, и именно на него делаются ставки, говоря о развитии распределенной энергетике в России.

Однако области применения природных углей не ограничиваются энергетикой. До нефтяной эры середины прошлого века уголь был практически единственным источником получения органических веществ, в том числе жидких моторных топлив. К сожалению, содержание в биомассе большого количества воды и кислорода заметно ухудшает качество продуктов и потому сдерживает ее использование в большинстве углехимических процессов. Однако термическая обработка биомассы, в частности гидротермальная карбонизация, позволяет получить биоуголь и приблизить свойства сырья к свойствам ископаемых аналогов. Таким образом, применение биоугля может быть существенно расширено в направлении процессов, традиционно применяемых для переработки ископаемого угля: для получения жидких углеводородных продуктов, искусственных горючих газов и ценных химических соединений. В этом случае в качестве сырья будет выступать биомасса, а процесс по-

лучения биоугля можно представить как стадию облагораживания сырья.

Безусловным преимуществом технологий переработки биоугля по сравнению с аналогичными процессами, используемыми для ископаемого угля, является возможность направленно изменять свойства биоугля в соответствии с требованиями последующих операций его переработки. Интерес к производству биоугля обусловлен тем, что полученный биоуголь по сравнению с исходной биомассой обладает рядом положительных характеристик, таких как более высокая теплотворная способность, возможность длительного хранения и транспортировки на значительные расстояния. Как и биомасса, биоуголь – CO_2 -нейтральное энергетическое топливо. Все это делает его перспективным источником энергии для распределенной энергетики. Производство биоугля как энергетического топлива представляет собой самостоятельный химический процесс, в котором биоуголь выступает товарным продуктом и может успешно конкурировать с природным аналогом, занимая собственную экономическую нишу.

Гидротермальная карбонизация биомассы – процесс получения биоугля, дающий новый виток развитию современной углехимии; исторический пример, на котором можно рассматривать диалектическое спиралевидное развитие, а именно: в процессе изучения конверсии органического сырья под высоким давлением в присутствии жидкой воды Ф. Бергиусом был открыт способ углефикации, в дальнейшем получивший название «гидротермальная карбонизация».

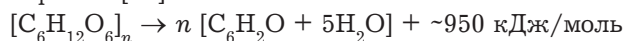
До экспериментов Ф. Бергиуса с высоким давлением исследователи часто проводили паровую конверсию при высоких температурах, пытаясь газифицировать растительное сырье, например, целлюлозу и древесину. Однако высокая экзотермичность реакции приводила к перегреву системы, интенсифицировался пиролиз, и основным продуктом реакции становился уголь. Бергиус пытался справиться с излишним выделением тепла. В разработанном им процессе использовался не пар, а вода, которая при рабочих температурах оставалась в жидком состоянии. Она служила не только реагентом, но и, благодаря своей высокой теплоемкости, поглощала и распределяла выделяемое тепло, предотвращая тем самым перегрев. В 1911 г. этот способ был использован Бергиусом для термической обработки торфа с целью получения водорода: при 340°C и 100 атм в процессе реакции образовались газ, содержащий водород с

большой примесью CO_2 , и темный осадок, напоминающий мягкий природный уголь [11]. Полученный искусственный уголь (по современным критериям «биоуголь») содержал 74–85 % углерода и около 5 % водорода, т. е. являлся аналогом природного битуминозного угля. И хотя исследования Бергиуса были направлены на получение водорода, ему непреднамеренно удалось открыть способ углефикации биомассы. За этим прорывным открытием Бергиуса последовали исследования других ученых. Были подвергнуты карбонизации различные виды биомассы, что помогло обобщить и систематизировать существующие знания о возникновении угля [12, 13], установлено влияние величины pH на протекание реакции и выход продукта [14]. Гидротермальная карбонизация нашла и промышленное применение в процессах сушки бурого угля по методу Флейсснера [15] и улучшения теплотворных качеств торфа [16]. Однако эти процессы не получили заметного распространения.

Возрождение процесса гидротермальной карбонизации пришлось на начало 2000-х годов, когда были опубликованы исследования о низкотемпературном гидротермальном синтезе биоугля из сахара или глюкозы [17, 18]. К этому времени существенно расширились аппаратные возможности изучения химических превращений веществ, и понимание процесса гидротермальной карбонизации перешло на новую ступень. С точки зрения современной науки гидротермальная карбонизация (ГТК), или «холодное обугливание», представляет собой процесс получения биоугля (или «гидроугля») при температуре $180\text{--}220^\circ\text{C}$ и давлении до 25 атм в присутствии воды без доступа воздуха и с добавлением катализатора [19]. Во время осуществления процесса (обычно около 16 ч) биомасса обезвоживается и карбонизируется. В результате образуется густая суспензия, состоящая из угля в порошкообразном состоянии и воды. Процесс отличается почти 100 %-й углеродной эффективность, т. е. практически весь углерод сырья остается в целевом продукте, и образуется минимальное количество углеродсодержащих газов (в основном диоксида углерода или метана). Гидротермальная карбонизация имеет еще одно важное преимущество по сравнению с другими методами получения биоугля: процесс является экзотермическим. Кроме того, содержащиеся в растениях минеральные вещества, например соли фосфора, калия и аммония, остаются

растворенными в воде и могут быть выделены, а затем использованы в качестве удобрения.

В первом приближении уравнение реакции гидротермальной карбонизации (применительно к глюкозе) может быть выражено следующим образом [20]:



В зависимости от степени протекания реакции, из каждого углевода выделяется четыре-пять молекул воды. На первый взгляд, удаление воды в присутствии воды кажется маловероятным, однако возможность протекания реакции во многом объясняется увеличением энтропии (за счет увеличения числа молекул и степеней свободы) и экзотермическим эффектом превращения.

Согласно современным представлениям, первым шагом реакции ГТК является гидролиз: вода вступает в реакцию с гемицеллюлозой или целлюлозой и разрывает связи простых и сложных эфиров (в основном бета-(1-4)гликозидные). Согласно имеющимся данным, «чистая» гемицеллюлоза начинает гидролизироваться при температуре выше 180 °С, а гидролиз «чистой» целлюлозы протекает при температурах выше 230 °С [21]. В результате образуется большое число продуктов, в том числе растворимые олигомеры. Лигнин в основном остается без изменения. Добавки, такие как кислоты или основания, катализируют процесс гидролиза и могут влиять на выход и состав образующихся продуктов.

Относительно недавно была разработана технология процесса, и несколько частных компаний начали производство биоугля из биомассы. В 2012 г. компания AVA-CO₂ Schweiz AG (Швейцария) ввела в эксплуатацию промышленную установку по гидротермальной карбонизации биомассы. С 2016 г. компания TerraNova Energy GmbH (Дания) владеет действующим заводом по производству биоугля на территории Китая. В 2013 г. компания Ingelia (Испания) ввела в строй первый завод по переработке биомассы методом гидротермальной карбонизации и данный момент успешно эксплуатирует три завода. Еще один находится на этапе строительства в Великобритании.

Таким образом, гидротермальная карбонизация – процесс, который лучше всего можно определить фразой: «Новое – это хорошо забытое старое». Эта реакция в настоящее время вызывает большой энтузиазм у исследователей, работающих в совершенно разных областях, включая модифицирование твердых то-

плив с целью улучшения условий их хранения и энергетических характеристик, синтез активированных углей и углеродсодержащих материалов с уникальными адсорбционными свойствами, а также получение эффективных углеродсодержащих катализаторов и т. д. Все это позволяет высказать предположение, что гидротермальная карбонизация может положить начало целой отрасли целенаправленного синтеза углеродных материалов и углеродсодержащих композитов с разнообразными свойствами.

Следует, однако, отметить, что, несмотря на «преклонный возраст», гидротермальная карбонизация до настоящего времени все еще малоизучена. Прежде всего это связано со сложностью сырья, используемого для осуществления процесса, – растительной биомассой. Биомасса представляет собой совокупность природных полимеров, которые заметно различаются по степени полимеризации и составу. Кроме того, у целлюлозы и гемицеллюлозы в реакциях мономерных звеньев проявляется «дробное поведение», при котором в химическую реакцию могут вступать как все функциональные группы, так и только их часть. На реакционную способность влияют энергия межмолекулярного взаимодействия отдельных макромолекул, их конформация и неоднородность. Это создает существенные затруднения при изучении гидротермальных превращений биомассы и требует значительного времени для детального исследования.

Возвращаясь к Фридриху Бергиусу, классической углехимии и процессам ожижения угля, описанным в первой части данного обзора, возникает естественный вопрос: возможно ли схемные решения химической переработки нативного угля применить для переработки угля синтетического, полученного методом гидротермальной карбонизации? И нужен ли такой подход в принципе? Совмещение процессов классической нефтеуглегазохимии и переработки биомассы все чаще обсуждается в научной литературе [22–24]. Ряд авторов полагает, что будущее зеленой химической промышленности за такими процессами и подобными решениями в совмещении процессов переработки ископаемого и возобновляемого сырья являются современным научным трендом. Кроме того, доказано, что биоуголь по своей природе, морфологии и составу близок к нативным углям (данные диаграмм Ван Кривелина). Следовательно, схемные решения по переработке биоуглей вполне могут соответствовать технологическим подходам классической углехимии, например, использоваться в процессах терми-

ческого растворения. Традиционно этот процесс ориентирован на достижение глубокой деструкции органической массы угля с получением светлых углеводородных фракций топливного назначения [25, 26]. В работах [27–29] отмечается, что термическое растворение ископаемого угля может быть осуществлено в присутствии органических растворителей-доноров водорода, таких как тетралин или N-метил-2-пирролидон (NMP). Современные исследования в области ожижения [30] показали возможность использования биоуглей как замены ископаемым источникам в процессе термического растворения. В частности известно [31], что биоуголь, полученный гидротермальной карбонизацией биомассы, можно подвергнуть термическому растворению в тетралине при 350 °C в присутствии катализатора Ni/TiO₂. При этом образуется синтетическая нефть с выходом 42 %. Более высокий выход синтетической нефти (>80 %) достигнут при термическом растворении биоугля, полученного ГТК целлюлозы при 230 °C. Также в работе [32] было отмечено, что варьирование первого этапа обработки целлюлозы, а именно гидротермальной карбонизации, может влиять на конверсию и выход углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дальнейшее интегративное развитие гидротермальной карбонизации как примера так называемого биорефайнинга, и современной классической углехимии, основы которой заложил еще Ф. Бергиус, понимание возможностей этого взаимодействия уже намечено, но пока еще не реализовано на практике. И если движущей силой в исследованиях Бергиуса было решение прикладных задач, имеющих агрессивные политические мотивы, то в настоящее время создаваемые альтернативные технологии по большей части служат инструментом поддержания в мире экологической стабильности. Это косвенно свидетельствует о переходе общества от техногенной цивилизации к новому взгляду на науку. Если в техногенной цивилизации научная картина мира ориентировала человека на преобразование природы и связывала это с технологиями, то в современной культуре на первый план выходит идея гармоничной связи человека и природы, составляющей единое неразрывное целое. Согласно воззрениям [33], из диалога с природой, начатого классической наукой, рассматривавшей приро-

ду как некий автомат, родился совершенно другой взгляд на исследование природы, в контексте которого активное вопрошание природы есть неотъемлемая часть ее внутренней активности. Переноса этот подход на наследие Фридриха Бергиуса, можно наблюдать, как его идеи в годы Второй мировой войны были воплощены в создание первой в мире промышленности синтетических топлив, в начале 2000-х гг. привели к разработке процесса гидротермальной карбонизации биомассы и продолжают развиваться в процессах переработки биоугля с получением ценных химических соединений.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Леонов В. П. Лекции и речи лауреатов Нобелевских премий в русских переводах 1901–2002. СПб.: БАН, 2003. 168 с.
- 2 Stranges A. N. Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry // *ISIS*. 1984. Vol. 75, No. 4. P. 643–667.
- 3 Titirici M. M. Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes, Green Carbon. Oxford: John Wiley & Sons, Ltd, 2013. 353 p.
- 4 IG FARBEN – история бренда [Электронный ресурс]. URL: <https://www.brandpedia.ru/brand-708.html> (дата обращения: 25.04.2022).
- 5 Петров А. Д. Химия моторных топлив. М.: Наука, 1953. 513 с.
- 6 Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: Chemistry, catalysis, technological status and challenges // *Energy Environ. Sci*. 2011. Vol. 4. P. 311–345.
- 7 Coal Liquefaction Technology Status Report, Department of Trade and Industry, UK, October 1999 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.dti.gov.uk/files/file18326.pdf>. (дата обращения: 25.04.2022).
- 8 Park J. W., Park C., Kim H. J., Jung H., Han C. Trends of Direct/Indirect Coal Liquefaction Technologies // *Korean Chem. Eng. Res*. 2008. Vol. 46, No. 2. P. 248–257.
- 9 Liu Z., Shi S. Li Y.-W. Coal liquefaction technologies-development in China and challenges in chemical reaction engineering // *Chem. Eng. Sci*. 2010. Vol. 65. P. 12–17.
- 10 Tripathi N., Hills C. D., Singh R. S., Atkinson C. J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: Harnessing a major potential resource // *NPJ Clim. Atmos. Sci*. 2019. No. 2. Art. 35.
- 11 Davies G., Sheikh A. E., Collett C., Yakub I., McGregor J. Catalytic carbon materials from biomass // *Emerging Carbon Materials for Catalysis*. 2021. P. 161–195.
- 12 Berl E., Schmidt A. The behaviour of cellulose in pressure heating with water // *Justus Liebigs Ann. Chem*. 1928. No. 461. P. 192–220.
- 13 Berl E., Schmidt A., Koch H. Über die Entstehung der Kohlen // *Angew. Chem*. 1932. No. 45. P. 517–519.
- 14 Schuhmacher J. P. Chemical structure and properties of coal. XV. Constitution of low temperature hydrogenation products // *Fuel*. 1956. Vol. 35, No. 3. P. 281–290.

- 15 Лурье М. Ю. Сушильное дело. Общий курс. М.: Госэнергоиздат, 1938. 384 с.
- 16 Mensinger M. C. Wet carbonization of peat: State of the art review // *Simposium Proseedings: Peat as an Energy Alternative*. Chicago: Institute of Gas Technology, 1980. P. 249–280.
- 17 Wang Q., Li H., Chen L., Huang X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores // *Carbon*. 2001. No. 39. P. 2211–2214.
- 18 Sun X., Li Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004. Vol. 43, No. 5. P. 597–601.
- 19 ЭКОТОК. Метод получения угля из биоотходов [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ecotoc.ru/traditional/ugol/d742/> (дата обращения: 25.04.2022).
- 20 Brown R. C. *Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture*. Ames, Iowa: Iowa State Press, 2003. 30 p.
- 21 Reza M. T., Yan W., Uddin M. H., Lynam J. G., Hoekman S. K., Coronella C. J., Vásquez V. R. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine // *Biore-source Technol.* 2013. Vol. 139. P. 161–169.
- 22 Li T., Wang G., Zhou H., Ning X., Zhang C. Numerical simulation study on the effects of co-injection of pulverized coal and hydrochar into the blast furnace // *Sustainability*. 2022. Vol. 14, No. 8. Art. 4407.
- 23 Zhuang X., Song Y., Zhan H., Yin X., Wu C. Gasification performance of biowaste-derived hydrochar: The properties of products and the conversion processes // *Fuel*. 2020. Vol. 260. Art. 116320.
- 24 Feiner R., Schwaiger N., Pucher H., Ellmaier L., Reiter A., Derntl M., Glatz T., Pucher P., Siebenhofer M. Kinetics of biochar liquefaction // *Bioenergy Res.* 2014. Vol. 7. P. 1343–1350.
- 25 Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Buryukin F. A., Marakushina E. N., Frizorger V. K. Methods for the preparation of coal-tar pitch // *Solid Fuel Chem.* 2015. Vol. 49. P. 213–215.
- 26 Kuznetsov P. N., Marakushina E. N., Kazbanova A. V., Kolesnikova S. M., Kuznetsova L. I., Buryukin F. A., Kositsyna S. S. Getting an alternative pitch binder by thermal dissolution of coal // *Amer. J. Appl. Sci.* 2016. Vol. 13, No. 1. P. 7–13.
- 27 Li C., Ashida S., Iino M., Takanohashi T. Coal dissolution by heat treatments in N-methyl-2-pyrrolidinone, 1,4,5,8,9,10-hexahydroanthracene, and their mixed solvents: A large synergistic effect of the mixed solvents // *Energy Fuels*. 2000. Vol. 14, No. 1. P. 190–196.
- 28 Guin J., Tarrer A., Taylor Jr. L., Prather J., Green Jr. S. Mechanisms of coal particle dissolution // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1976. Vol. 15. P. 490–494.
- 29 Shalabi M. A., Baldwin R. M., Bain R. L., Gary J. H., Golden J. O. Noncatalytic coal liquefaction in a donor solvent. Rate of formation of oil, asphaltenes, and preasphaltenes // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1979. Vol. 18, No. 3. P. 474–479.
- 30 Krylova A., Krysanova K., Kulikova M., Kulikov A. Non-catalytic dissolution of biochar obtained by hydrothermal carbonization of sawdust in hydrogen donor solvent // *Energies*. 2021. Vol. 14, No. 18. P. 5890.
- 31 Trautmann M., Lang S., Traa Y. Direct liquefaction of lower-rank coals and biocoals with magnetically separable catalysts as a sustainable route to fuels // *Fuel*. 2015. Vol. 151. P. 102–109.
- 32 Kundu R., Ramsurn H. Non-catalytic dissolution of biochar in hydrogen donor solvent // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 140. P. 227–238.
- 33 Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986. 432 с.